

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 836 932

②1 N° d'enregistrement national :

02 02818

⑤1 Int Cl⁷ : D 02 G 3/04, D 02 G 3/28, D 06 M 11/53, A 41 D 31/
00, D 04 B 1/14, H 01 B 1/10, H 05 F 1/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.03.02.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : ETS JOURNE & LEFEVRE Société à
responsabilité limitée — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BORRES BRUNO.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 12.09.03 Bulletin 03/37.⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : BEAU DE LOMENIE.

⑤4 FIL POUR LA FABRICATION D'ETOFFES
BACTERIOSTATIQUES ET ETOFFES OBTENUES.

A PROPRIETES NON-FEU ANTISTATIQUES ET

⑤7 Le fil pour la préparation d'étoffes à propriétés non-
feu, antistatiques et bactériostatiques, est composé, en
poids, de X % de fibres modacryliques possédant un indice
d'oxygène théorique de l'ordre de 33, Y % de fibres de coton
et Z % de fibres de polyamide incluant du sulfure de cuivre,
X étant au moins de 30% et Z au moins de 2%.

De préférence X est de l'ordre de 36%, Y de l'ordre de
60% et Z de l'ordre de 4%.

Une étoffe constituée de tels fils seuls ou avec un fil de
vanisage en élasthanne, à raison de l'ordre de 3%, est con-
forme aux normes EN 531 et/ou EN 533, EN 1149. 1 et/ou
EN 1149. 2 et/ou EN 1199. 3, et présente une activité bac-
tériostatique conforme à la norme japonaise JISL 1902.

FR 2 836 932 - A1



2836932

- 1 -

FIL POUR LA FABRICATION D'ETOFFES A PROPRIETES NON-FEU
ANTISTATIQUES ET BACTERIOSTATIQUES ET ETOFFES OBTENUES

La présente invention concerne le domaine des industries textiles et de l'habillement. Elle concerne
5 plus particulièrement un fil composé de fibres entrant dans la production d'étoffes présentant des propriétés non-feu , notamment retardateurs de flammes , et des propriétés antistatiques en vue la réalisation d'articles d'habillement et notamment de vêtements de
10 travail.

Au titre de la sécurité des individus , ont été mises en place des normes sur le plan national et international visant à définir , par des tests précis, les conditions que doivent respecter les étoffes
15 entrant dans la fabrication de certains articles tels que des vêtements de protection anti-feu ou même dans des vêtements de travail. Sur le plan européen, il s'agit notamment des normes NF EN 531 et NF EN 533. La norme EN 531 teste les paramètres suivants : stabilité
20 dimensionnelle à l'entretien, propagation limitée de la flamme, transfert de chaleur convective et transfert de chaleur radiante. La norme EN 533 teste la propagation limitée de la flamme après des cycles de lavage/séchage. On comprend que l'objectif de ces
25 normes est d'essayer de réduire les risques liés au feu pour tout utilisateur portant de tels vêtements de travail.

L'accumulation de charges électrostatiques sur un vêtement notamment de travail ou toute autre étoffe
30 peut conduire lors de leur mise à la terre, à des chocs désagréables pour l'utilisateur : mais aussi à des dysfonctionnements d'appareils électriques , à la destruction d'éléments électroniques sensibles lors de leur fabrication , et qui plus est à des incendies et

2836932

- 2 -

explosions causées par l'étincelle de l'arc électrique. Pour pallier ces inconvénients, on a mis au point des fibres antistatiques.

De plus ont également été mises en œuvre des
5 normes, tant sur le plan national que sur le plan international, relatives aux propriétés antistatiques des étoffes. Il s'agit en particulier de normes européennes EN 1149-1, EN 1149-2 et EN 1149-3, qui concernent les propriétés électrostatiques des
10 vêtements de protection. Plus précisément la norme NF-EN 1.149-1 concerne la résistivité de surface; elle exprime que la résistivité électrique superficielle d'un textile antistatique doit être inférieure à 5×10^{-10} ohms. La norme NF-EN-1149-2 concerne la
15 résistance électrique transversale, c'est-à-dire la résistance à travers le matériau. La norme NF-EN-1149-3 concerne la caractérisation par frottement ou par induction des textiles utilisant des fils à cœur conducteur.

20 On peut également rechercher en matière d'étoffe des propriétés bactériostatiques.

Le but que s'est fixé le demandeur est de proposer un fil permettant de produire une étoffe possédant à la fois des propriétés non-feu, comme retardateurs de
25 flammes, répondant aux normes EN 531 et EN 533 et des propriétés antistatiques, répondant aux normes EN 1149-1, EN 1149-2 et EN 1149-3 qui de plus possèdent des propriétés bactériostatiques.

Ce but est parfaitement atteint par le fil qui,
30 selon l'invention, est composé, en poids de :

- X% de fibres modacryliques possédant un indice d'oxygène théorique de l'ordre de 33,
- Y% de fibres de coton et,
- Z% de fibres de polyamide incluant du sulfure de

2836932

- 3 -

cuiivre,

X% étant au moins de 30 % et Z% étant au moins de 2%.

Avantageusement, X est de l'ordre de 55 à 65%, Y de l'ordre de 30 à 40% et Z de l'ordre de 2 à 5% , la
5 somme de X, Y et Z étant de 100%.

Dans un exemple préféré de réalisation, mais non limitatif de l'invention, X % est de l'ordre de 60%, Y % de l'ordre de 36% et Z % de l'ordre de 4 %.

Le titrage des fils peut s'étendre sur une large
10 gamme de 140 à 1250 dtex (Nm/1/68 à 1/8). De préférence, s'agissant de fils destinés à la réalisation d'étoffes pour la fabrication de vêtements, notamment de vêtements de travail, le titrage desdits
fils est compris entre 140 dtex et 400 dtex.

15 Avantageusement les fibres de polyamide sont à base de polyamide 6/6 et ont un titrage de l'ordre de 3,3dtex avec une coupe de l'ordre de 40mm. Elles se présentent sous forme de bourre frisée en balle par exemple de 100 kg.

20 De préférence le sulfure de cuivre se présente dans les fibres de polyamide sous la forme d'une couche superficielle greffée de l'ordre de 0,2µm.

Avantageusement les fibres modacryliques ont un titrage de l'ordre de 2,2 dtex avec une coupe de
25 l'ordre de 38mm. Elles se présentent sous forme de bourre frisée en balle par exemple de 250kg. Avantageusement les fibres de coton ont une coupe de l'ordre de 20 à 40mm.

La présente invention sera mieux comprise à la
30 lecture de la description qui va être faite d' exemples de réalisation de fils mélangés de fibres modacrylique à indice d'oxygène théorique de l'ordre de 33 à raison d'au moins 30% en poids , de fibres de coton et de fibres de polyamide 6/6 contenant du sulfure de cuivre

2836932

- 4 -

sous la forme d'une couche de l'ordre de $0,2\mu\text{m}$ à raison d'au moins 2% en poids.

Les fibres modacryliques sont connues et fournies en particulier par la firme WAXMAN FIBRES LTD sous la référence PROTEX ®-M. Ces fibres modacryliques ont la particularité de présenter un indice d'oxygène ou LOI ou Limiting Oxygen Index qui évolue lorsqu'elles sont mélangées avec des fibres de coton. S'agissant de l'indice d'oxygène théorique de 33, celui-ci augmente jusqu'à une valeur optimale théorique de 35,5 lorsqu'elles sont mélangées, en bourre, avec du coton dans une proportion comprise entre 50/50 et 60/40.

Les fibres de polyamide comportant une couche de sulfure de cuivre sont en particulier connues par le document FR.2.485.577. Il peut s'agir de fibres commercialisées par la société TEDECO sous la référence R.STAT/N.

Les conditions opératoires pour la préparation du mélange de ces trois composants fibreux sont conventionnelles.

La fabrication du fil, à partir de ce mélange de fibres, peut être obtenue par tout mode connu de filature, de préférence filature fibres courtes ou open-end. Le fil obtenu peut être un fil simple à torsion Z ou S, ou un fil retors, dans une gamme étendue de titrage, notamment de 140 à 1250 dtex, avec une présentation qui peut être soit en fil écru sur cône pour la teinture de l'étoffe en pièce soit en fil teint sur cône pour la réalisation d'une étoffe unie, à rayures ou jacquard.

Dans un exemple précis de réalisation, il s'agissait de fil écru sur cône 294 dtex (Nm 1/34), filé sur un continu à anneaux, avec une torsion Z de 4 tours/mètre. Il était composé de 60% des fibres PROTEX-

2836932

- 5 -

M, de 36% de fibres de coton peigné et de 4% de fibres R.STAT/N.

A partir du fil de l'invention on peut réaliser toutes sortes d'étoffes et en particulier de tricot :
5 molleton, jersey, jersey piqué, interlock, côte 1/1, éventuellement polaire, par tricotage rectiligne, par tricotage circulaire et de manière générale par les techniques de la ganterie et du chaussant. Dans plusieurs modes précis de réalisation, le fil précité a
10 été mis en œuvre pour la réalisation des étoffes suivantes : un tricot jersey peigné (A) sur métier circulaire de jauge 14 avec une LFA (longueur de fil absorbée mesurée en centimètre aux 100 aiguilles) de 31,5 et faisant 22.5g/m² ; un tricot jersey (B) sur
15 métier circulaire de jauge 24 avec une LFA de 33 et faisant 190g/m² ; un interlock (C) sur métier circulaire de jauge 20 avec une LFA de 39 et faisant 330g /m² ; un molleton (D) de type visible sur métier à tricoter circulaire de jauge 24 avec une LFA de 38 pour
20 le premier fil simple bout et de 15,5 pour le second fil deux bouts et faisant 310g/m².

Dans un autre mode de réalisation, le fil précité a été mis en œuvre avec un fil d'élasthanne 33dtex , pour la réalisation d'un tricot côte 1/1 vanisé
25 élasthanne (1 chute sur 2) (E), sur métier à tricoter circulaire de jauge 14 avec une LFA de 34 pour le fil selon l'invention et de 10 pour le fil élasthanne , et faisant 320 g/m². Le tricot obtenu a pour composition finale : 58 % modacrylique , 35% coton, 4% polyamide
30 avec sulfure de cuivre et 3% élasthanne.

Les tricotés écrus obtenus sont teints sur matériel Overflow en deux bains successifs pour les fibres modacryliques d'une part (par exemple teinture avec des colorants cationiques suivie d'un dépouillage

2836932

- 6 -

réducteur) et pour les fibres de coton d'autre part (par exemple teinture avec des colorants réactifs fixés en milieu carbonate de soude , rinçage et savonnage). Les tricots teints sont adoucis , également
5 sur matériel Overflow, avec un adoucissant cationique en pH acétique, cette opération étant combinée avec un post-fixage des colorants réactifs avec une résine. Les tricots ainsi traités sont exprimés par compression , séchés sur un séchoir relaxant en bouche, vaporisés
10 puis calandrés.

Tous ces tricots ont été soumis auprès du BTG - SHIRLEY Technologies aux tests prévus dans la norme EN-1149-3 et ont donné les résultats suivants . Tous les échantillons testés sont conformes à la norme car leur
15 t_{50} (mesure de décharge avec utilisation de la méthode d'essai 2) est inférieur à 4 secondes , respectivement de 1,1 s pour le molleton (D) , 2,4 s pour le jersey piqué (A), 2,4 s pour le côte 1/1 vanisé élasthanne (E), 1,2 pour l'interlock (C) et 3,3 pour le jersey
20 (B).

Tous ces tricots ont été soumis auprès du BTG (Fire Technology Services) aux tests prévus dans les normes EN-531 ou EN-533 et ont donné les résultats suivants :

EN - 531	Jersey piqué (A)	Molleton (D)
Stabilité dimensionnelle	Passe	Passe
Propagation de flamme	Passe Niveau A	Passe Niveau A
Chaleur convective	Niveau B2	Niveau B1
Chaleur radiante	Niveau C1	Niveau C1

25

2836932

- 7 -

EN-533	Indice de propagation (5 cycles de lavage à 40°C)
Jersey (B)	3
Interlock(C)	3
Côte 1/1 élasthanne (E)	3

Tous ces résultats montrent clairement que les tricotés obtenus et comportant le fil de l'invention sont antistatiques et non-feu, notamment retardateurs de flammes, répondant aux normes précitées.

Ce tricot a permis la confection de vêtements de travail conformes à la législation européenne puisque ce vêtement permet de répondre aux normes précitées.

De plus du fait de la présence du sulfure de cuivre, en faible quantité, le vêtement en question comporte des propriétés bactériostatiques. Ceci peut s'expliquer par la libération progressive de ions cuivre qui affectent la membrane des bactéries et bloquent leur capacité respiratoire, empêchant leur multiplication.

Le caractère biostatique des tricotés ci-dessus a été démontré par des tests menés par le BTG - SHIRLEY Technologies en mettant en œuvre la méthode japonaise Norme JISL 1902.

1. Test Bactéries

Deux types de bactéries *Staphylococcus aureus* ATTC 6538 et *Klebsiella pneumoniae* ATTC 4352 sont utilisées. Les organismes ont été maintenus dans des conditions « congélation sèche ».

Pour préparer les conditions de culture, les bactéries sont inoculées dans une gelée nutritive (LAB8, LabM) et incubées à 37°C pendant 48 heures. Les bactéries sont alors transférées dans 100ml de bouillon nutritif (LAB 14, LabM) contenu dans un tube Erlenmeyer

2836932

- 8 -

de contenance 250 ml et incubées à 37°C pendant 18-24 heures. Un bouillon nutritif dilué (1 :20) avec une solution saline isotonique (0.85% m/v) est préparée , et utilisée pour diluer la culture de bactéries pour
5 que la solution résultante contienne environ 10^5 bactéries/ml.

2. Préparation du témoin

Suffisamment d'étoffes pesant 0,4 g sont placées dans des bouteilles universelles d'une contenance 30ml.
10 Quatre bouteilles contenant des étoffes témoins et deux bouteilles d'étoffe à tester sont préparées pour chaque type de bactéries. Les bouteilles sont couvertes de papier aluminium, et stérilisées à 121°C pendant 15 minutes. Une fois stérilisées , elles sont placées dans
15 une hotte à courant laminaire pour être refroidies.

3. Inoculation

Les étoffes sont inoculées avec la suspension de bactéries, en faisant attention de ne pas mettre en contact la suspension avec la surface de la bouteille.
20 Immédiatement après inoculation , 20 ml de solution saline isotonique Tween 80 (0.2% m/v) sont ajoutées à deux des bouteilles contenant les étoffes témoins ; un bouchon stérilisé est placé sur la bouteille et celle-ci est agitée , manuellement , pendant 30s. Le nombre
25 de bactéries récoltées sur l'échantillon est déterminé en utilisant une solution série standard et la technique de plaque versante. Les autres bouteilles sont scellées dans un dessiccateur et incubées à 37°C pendant 24h. Après incubation, le nombre de bactéries
30 qui peuvent être récupérées sur les échantillons est comparé avec les échantillons témoins.

4. Calcul des résultats

Le nombre de bactéries extraites des échantillons est calculé comme suit :

2836932

- 9 -

Nombre de colonies x 20 x facteur de dilution.

La différence du nombre de bactéries récupérées entre les échantillons traités et non-traités est déterminée comme suit :

5 Activité Bactériostatique = Log (B/C)

Activité Bactéricide = Log (A/C)

Où

A = nombre de bactéries récupérées sur le tissu témoin à temps 0h

10 B = nombre de bactéries récupérées sur le tissu témoin à temps 24h

C = nombre de bactéries récupérées sur le tissu testé à temps 24h

L'efficacité des bactéries utilisées pendant l'essai est confirmée si $B/A > 10$.

2. Résultats

Temps (h)	Echantillon	S.aureus	Log (B/C)	Log (A/C)	K.pneumoniae	Log (B/C)	Log (A/C)
0	Contrôle	1.43×10^5			4.10×10^5		
24	Contrôle	2.94×10^7			2.63×10^7		
	B/A	206			64		
24	Molleton (D)	9.60×10^4	2.49	0.17	<20	6.12	4.31
24	Jersey peigné (A)	3.10×10^4	2.98	0.65	3.40×10^4	2.89	1.08
24	Jersey (B)	1.57×10^3	4.27	1.96	<20	6.12	4.31
24	Interlock (C)	<20	6.17	3.85	<20	6.12	4.31

2836932

- 10 -

3. Conclusions

Echantillon	S aureus		K pneumoniae	
	Bactériostatique	Bactéricide	Bactériostatique	Bactéricide
Molleton (D)	Oui	Non	Oui	Oui
Jersey piqué (A)	Oui	Non	Oui	Non
Jersey (B)	Oui	Oui	Oui	Oui
Interlock (C)	Oui	Oui	Oui	Oui

Tous les échantillons des étoffes testées présentent une activité bactériostatique. Certains présentent de plus une activité bactéricide.

La présente invention n'est pas limitée au mode précis de réalisation qui vient d'être décrit à titre d'exemple non-exhaustif. En particulier pour être mis en œuvre d'autres types de fibres modacryliques ayant un indice d'oxygène différent et également d'autres types de fibres de polyamide, que ce soit polyamide 6 ou polyamide 6/6 ou polyamide 11, qui comportent également du sulfure de cuivre.

2836932

- 11 -

REVENDEICATIONS

1. Fil pour la préparation d'étoffes à propriétés non-feu, antistatiques et bactériostatiques , composé, en poids , de X % de fibres modacryliques possédant un indice d'oxygène théorique de l'ordre de 33 , Y % de fibres de coton et Z % de fibres de polyamide incluant du sulfure de cuivre , X étant au moins de 30% et Z % au moins de 2%.
2. Fil selon la revendication 1 caractérisé en ce que X est de l'ordre de 36% , Y de l'ordre de 60% et Z de l'ordre de 4%.
3. Fil selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé par un titrage compris entre 140 et 1250 dtex pour la préparation d'étoffes entrant dans la fabrication de vêtements, notamment vêtements de travail.
4. Fil selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que les fibres de polyamide sont à base de polyamide 6/6, ont un titrage de l'ordre de 3,3 dtex et une coupe de l'ordre de 40mm.
5. Fil selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le sulfure de cuivre se présente sous forme d'une couche superficielle greffée de l'ordre de 0,2 μ m.
6. Etoffe constituée exclusivement de fils selon l'une des revendications 1 à 5.
7. Etoffe constituée de fils selon l'une des revendications 1 à 5 et de l'ordre de 3% d'un fil de vanisage en élasthanne.
8. Etoffe selon l'une des revendications 6 ou 7 conformes aux normes EN 531 et/ou EN 533, EN 1149.1 et/ou EN 1149.2 et/ou EN 1149.3, et

2836932

- 12 -

présentant une activité bactériostatique conforme
à la norme japonaise JISL 1902.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2836932

N° d'enregistrement
nationalFA 617983
FR 0202818

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	DE 100 38 030 A (BASF AG) 14 février 2002 (2002-02-14) * alinéa '0055!; revendications 1-8 *	1,3,6	D02G3/04 D02G3/28 D06M11/53 A41D31/00 D04B1/14 H01B1/10 H05F1/00
A	EP 0 976 335 A (MEWA TEXTIL SERVICE AG & CO MA) 2 février 2000 (2000-02-02) * alinéa '0007!; revendication 1 *	1,3,6	
A	WO 87 03456 A (TEN CATE OVER ALL FABRICS BV) 18 juin 1987 (1987-06-18) * revendications 1,5,6 *	1,3,6	
D,A	US 4 374 893 A (ARSAC ANDRE ET AL) 22 février 1983 (1983-02-22) * revendication 1 *	4,5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (nLCL.7)
			D02G D03D A62B A41D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 novembre 2002		D'Souza, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antérieur - plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1539 (2-95) (P/2001/4)

2836932

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0202818 FA 617983**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14-11-2002.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 10038030	A	14-02-2002	DE	10038030 A1	14-02-2002
			AU	8201101 A	13-02-2002
			WO	0210492 A1	07-02-2002
EP 0976335	A	02-02-2000	DE	19834495 A1	02-03-2000
			DE	29914564 U1	11-11-1999
			EP	0976335 A2	02-02-2000
WO 8703456	A	18-06-1987	AU	6771587 A	30-06-1987
			CN	86108491 A	28-10-1987
			DK	361887 A	11-08-1987
			EP	0288470 A1	02-11-1988
			ES	2003765 A6	16-11-1988
			WO	8703456 A1	18-06-1987
			NO	873308 A	13-08-1987
			ZA	8609272 A	26-08-1987
US 4374893	A	22-02-1983	FR	2485577 A1	31-12-1981
			AR	228157 A1	31-01-1983
			AT	396126 B	25-06-1993
			AT	283381 A	15-10-1992
			BE	889391 A1	28-12-1981
			BR	8104097 A	16-03-1982
			CA	1166439 A1	01-05-1984
			CH	663130 A	30-11-1987
			DE	3125266 A1	19-05-1982
			DK	281781 A ,B,	27-12-1981
			ES	503433 D0	01-12-1982
			ES	8301512 A1	01-03-1983
			FI	811906 A ,B,	27-12-1981
			GB	2078545 A ,B	13-01-1982
			GR	75671 A1	02-08-1984
			IT	1137955 B	10-09-1986
			JP	1550551 C	23-03-1990
			JP	57035078 A	25-02-1982
			JP	62037149 B	11-08-1987
			LU	83457 A1	20-01-1982
			NL	8102817 A ,B,	18-01-1982
			NO	812183 A ,B,	28-12-1981
			SE	450643 B	13-07-1987
			SE	8103993 A	27-12-1981

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82